

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/026884 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07F 9/40,  
9/46, 9/48, 9/50

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010131

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. September 2003 (11.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 42 106.4 11. September 2002 (11.09.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FO-  
RDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG  
E.V. [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 Muenchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLTER, Herbert  
[DE/DE]; Stauferring 78, 97941 Tauberbischofsheim  
(DE). NIQUE, Somchith [LA/DE]; Baumwasenstrasse  
17, 73614 Schorndorf (DE).(74) Anwälte: LEONHARD, Reimund usw.; Leonhard Olge-  
moeller Fricke, Postfach 10 09 62, 80083 Muenchen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CARBOXYLIC ACID DERIVATIVES CONTAINING PHOSPHOROUS GROUPS AND ORGANICALLY POLY-  
MERISABLE GROUPS(54) Bezeichnung: PHOSPHORGRUPPENHALTIGE CARBONSÄUREDERIVATE MIT ORGANISCH POLYMERISIERBA-  
REN GRUPPEN(57) Abstract: The invention relates to carboxylic acid derivates which contain at least one organically polymerisable group and at  
least one group which contains phosphorous and is reactive or wich modulates the properties of the molecule. The invention also  
relates to a method for production of the inventive molecules and the use thereof in dentistry and for influencing the properties of  
materials.(57) Zusammenfassung: Carbonsäurederivate, die mindestens eine organisch polymerisierbare Gruppe und mindestens eine reak-  
tionsfähige oder die Eigenschaften des Moleküls modulierende phosphorhaltige Gruppe aufweisen. Weiterhin betrifft die Erfindung  
Verfahren zum Herstellen der erfindungsgemäßen Moleküle und ihre Verwendung im Dentalbereich und zur Beeinflussung der Ei-  
genschaften von Materialien.

## Phosphorgruppenhaltige Carbonsäurederivate mit organisch polymerisierbaren Gruppen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Carbonsäurederivate, die mindestens eine  
5 organisch polymerisierbare Gruppe und mindestens eine reaktionsfähige oder die  
Eigenschaften des Moleküls modulierende phosphorhaltige Gruppe aufweisen.  
Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zum Herstellen der erfindungsgemäßen  
Moleküle und ihre Verwendung im Dentalbereich und zur Beeinflussung der  
Eigenschaften von Materialien.

10 Es ist eine Vielzahl von organisch substituierten, ggf. auch C=C-Doppelbindungen  
enthaltenden Phosphorverbindungen bekannt, die sich in organische Polymere  
einbauen oder direkt polymerisieren lassen. Das Vorhandensein von phosphorhaltigen  
Gruppen in Polymeren kann eine Reihe von Eigenschaften dieser Verbindungen positiv  
15 beeinflussen, z.B. eine Steigerung der thermischen Stabilität, eine Verminderung der  
Entflammbarkeit, eine Verbesserung der Hafteigenschaften und/oder eine  
Verbesserung der Löslichkeit in polaren Solventien bewirken. Doppelbindungshaltige  
Phosphorverbindungen (z.B. entsprechend substituierte Phosphonsäurederivate)  
werden insbesondere auch im Dentalbereich eingesetzt, wobei sie z.B. aufgrund der  
20 Komplexierung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen sehr effektive Haftvermittler/Bondings darstellen.

Allerdings besitzen die bekannten polymerisierbaren Phosphorverbindungen Nachteile.  
So sind diejenigen Verbindungen, deren Phosphoratom(e) über Sauerstoff mit der  
organischen Komponente des Moleküls verbunden ist/sind, hydrolytisch instabil.  
25 Beispielsweise offenbart die DE 27 11 234 C3 von Kuraray Co. Phosphorsäurediester,  
deren beide Estergruppen in wässrigem Milieu jeweils verseift werden, sowie  
Phosphonsäureester, die immer noch eine hydrolysierbare Gruppe aufweisen. Die  
EP 0554890 von Dentsply offenbart phosphorsäurederivatisierte Poly(meth)acrylate  
als Basis für lichthärtbare Glasionomerezemente, die ebenfalls hydrolyseempfindlich  
30 sind. Für den Dentalbereich geeignete Materialien sollten diese Eigenschaft jedoch  
nicht besitzen, da sie im Mund immer einer Umgebung mit hohem Feuchtegehalt  
ausgesetzt sind. Zwar gibt es auch eine Reihe von doppelbindungshaltigen  
Phosphorverbindungen, in denen die oder eine organische Gruppe direkt an den  
Phosphor gebunden vorliegt. Diese sind jedoch nur sehr aufwendig herstellbar. So  
35 beschreibt die DE 199 18 974 A1 Dentalwerkstoffe mit polymerisierbaren  
Phosphonsäuren, die sich sehr gut als Zahnfüllmaterialien eignen, da sie eine starke  
und dauerhafte Anbindung des Füllkörpers an den Zahnuntergrund gewährleisten. Bei  
diesen Dentalwerkstoffen handelt es sich um (Meth-)Acrylsäure-

phosphonsäurealkylester, die auf folgende Weise zugänglich sind:

Phosphorsäuredialkylester werden mit doppelbindungshaltigen Ethern zu Monoalkylphosphonsäureestern umgesetzt, die, ggf. nach Hydrolyse, mit (Meth-) Acrylsäurechlorid zur Reaktion gebracht werden. Das Produkt wird anschließend einer Hydrolyse unterworfen. Die Herstellung der hydrolysestabilen und polymerisierbaren Acrylphosphonsäure der DE 197 46 708 C2 erfordert die Synthese von Halogenmethylacrylsäureestern sowie von geschützten mono- oder difunktionellen Phosphonsäureestern, also von Ausgangsverbindungen, die jeweils nur sehr mühsam und aufwendig darzustellen sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, organisch polymerisierbare, phosphorhaltige Verbindungen bereitzustellen, die auf der einen Seite im obigen Sinne hydrolysestabil und auf der anderen Seite relativ einfach zugänglich sind. Insbesondere, aber nicht nur, sollen diese Verbindungen für die Herstellung von Materialien geeignet sein, die im Dentalbereich einsetzbar sind.

Überraschend konnte gefunden werden, dass Carbonsäurederivate mit mindestens einer an den Kohlenstoff des Säureteils der Moleküle gebundenen, phosphorhaltigen Gruppe und mindestens einer organisch polymerisierbaren Gruppe im Säurederivat-Teil des Moleküls (d.h. im Ester-, Amid-, Thioester-Rest oder dgl.) die gestellte Aufgabe löst.

Erfindungsgemäß werden demzufolge Verbindungen der Formel



bereitgestellt, worin die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

X ist O, NH, NR<sup>6</sup> oder S,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> können unabhängig voneinander Wasserstoff sein; vorzugsweise sind sie ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl oder ggf. substituiertes Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy, Alkylaryloxy oder Arylalkyloxy mit stärker bevorzugt jeweils 1-6 Kohlenstoffatomen für offenkettige aliphatische Gruppen und stärker bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatomen für cycloaliphatische oder aromatische Gruppen, wobei die Substitution beispielsweise mit Halogen oder Aminogruppen, sauerstoffhaltigen und/oder schwefelhaltigen Resten erfolgen kann,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit vorzugsweise jeweils 1-6 Kohlenstoffatomen für offenkettige aliphatische Gruppen und vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatome für cycloaliphatische oder aromatische Gruppen, wobei die

Substitution beispielsweise mit Halogen oder Aminogruppen, sauerstoffhaltigen und/oder schwefelhaltigen Resten erfolgen kann,

{B} ist ein geradkettiger oder verzweigter Rest mit mindestens einer organisch polymerisierbaren Gruppe, bei der es sich vorzugsweise um eine C=C-Doppelbindung handelt, und mindestens 2, eher 3, und vorzugsweise 4 und, ebenfalls vorzugsweise, bis zu 50 Kohlenstoffatomen; {B} weist n Bindungen zu den n phosphorhaltigen Resten auf, deren Definition in eckige Klammern gesetzt ist;

m ist vorzugsweise 0, kann aber auch 1, 2, 3, 4 oder ggf. sogar eine höhere Zahl sein, und

n ist vorzugsweise 1, kann aber auch 2, 3, 4 oder ggf. sogar eine höhere Zahl sein.

Ausgenommen vom Schutzbereich sollen sein: [4-Oxo-4-(2-propenylamino)butyl]-phenyl-phosphinsäureethylester, [4-Oxo-4-(2-propenylamino)butyl]-phosphonsäurediethylester; Verbindungen der Formel

$(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHR}^1\text{CONHCH}_2\text{NHCOCR}^2=\text{CR}^3\text{R}^4$  n mit R=Methyl oder Butyl,  $\text{R}^1 = \text{H}$ , Methyl,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Methyl,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}$ , Methyl,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ;  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CO})\text{CH}(\text{R}^2)\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})\text{R}^4(\text{OR}^3)$  und  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{CH}(\text{R}^2)\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})\text{R}^4(\text{OR}^3)$  mit  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2 = \text{Wasserstoff}$  oder Methyl,  $\text{R}^3 = \text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ , Benzyl, Phenyl,  $\text{R}^4$  ist Wasserstoff, ein  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  und x ist 1 bis 30, insbesondere 2-4, und insbesondere 3-[Hydroxy(phenyl)phosphinyl]propionsäure-(2-methacryloyloxyethyl)ester. Diese Verbindungen sind bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

{B} ist wie erwähnt ein Rest mit n Bindungen zu den n phosphorhaltigen Resten. Wenn n größer als 1 ist, enthält {B} dementsprechend mehrere Gruppen, die über X an diese Reste gebunden sind. Die organisch polymerisierbare(n) Gruppe(n) des Restes {B} kann/können im Wesentlichen beliebig ausgewählt sein. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Vinyl-, Allyl, Norbornen-, Glycidyl- Acrylat- oder Methacrylatgruppen, um Thioacrylat- oder Thiomethacrylatgruppen oder um von anderen (Meth-)Acrylsäure-Derivaten wie den Säureamiden abgeleitete Gruppen. Die Vinyl- bzw. Allylgruppen sind dabei zweckmäßigerweise über eine reine Kohlenstoffkette an die den Phosphoranteil des Moleküls mit dem Teil {B} verbindende Gruppe C(O)X gebunden. Besonders bevorzugt leitet sich {B} von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung mit Acrylat- oder Methacrylatgruppen oder den Thioanalogen hiervon oder deren Säureamiden ab. Ganz besonders bevorzugt enthält {B} eine oder mehr als eine Acrylat-, Methacrylat- oder Thioacrylatgruppe. Es können auch zwei, ggf. sogar noch mehr, verschiedene Gruppen, z.B. eine Acrylat- und eine oder zwei Methacrylatgruppen oder vice versa in {B} vorhanden sein. {B} kann ein durchgehendes Kohlenstoffskelett aufweisen, die

Kohlenstoffkette(n) (Haupt- und/oder Seitenkette(n)) kann/können aber auch durch Heteroatome bzw. Gruppen wie O, S, SO, NH, NHCO, PR, POR, CONHCO, COO, NHCOO oder dergleichen unterbrochen sein. Das Kohlenstoffskelett kann ausschließlich aliphatisch sein, und zwar mit offenen und/oder geschlossenen

5 Strukturen, {B} kann aber auch einen oder mehrere aromatische(n) Kern(e) oder kondensierte Systeme oder Triazingruppen oder dgl. aufweisen, z.B. Bisphenol-A-Strukturen oder dergleichen. Ferner können die Gruppen oder Strukturen beliebig substituiert sein, z.B. mit Säure-, Säureamid-, Ester oder Aminogruppen. Dagegen ist die vorliegende Erfindung nur sehr nachrangig auf Verbindungen der Formel (I)

10 gerichtet, in denen {B} eine oder mehrere isolierte oder oligomerisierte Isoprengruppe(n) aufweist, da diese in der Regel gegenüber einer weiteren organischen Vernetzung gegenüber relativ inert sind.

Der Rest {B} ist über eine Ester-, Amid- oder Thioesterbrücke  $-C(O)X-$  mit dem die

15 phosphorhaltige Gruppe aufweisenden Molekülteil  $(R^1)(R^2)P(O)-(CHR^3)-(CHR^4)-(CHR^5)_m-$  verbunden.

Es ist bevorzugt, dass X Sauerstoff oder Stickstoff bedeutet. Besonders bevorzugt ist X Sauerstoff.

20 Weiterhin ist es besonders bevorzugt, dass der Rest {B} mindestens eine Acrylat-, Methacrylatgruppe oder Glycidylgruppe enthält, und insbesondere, dass er mehr als eine solche Gruppe enthält. Die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen können mit einem relativ kurzkettigen (insbesondere drei bis zehn Kohlenstoffatome enthaltenden)

25 Oligoalkohol, z.B. einem Di- oder Tri- oder Tetra- oder Pentaalkohol wie Glycol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit oder dergleichen verestert vorliegen, wobei der Alkohol vorzugsweise über eine weitere seiner Alkoholfunktionen an die  $C(O)X$ -Gruppe gebunden vorliegt. Statt der Alkoholfunktionen können in geeigneten Fällen auch Thio- oder Aminfunktionen vorhanden sein; ggf. auch gemischt mit

30 Alkoholfunktionen. Dann kann entweder die Kopplungsgruppe  $CO(X)$  eine Säureamidgruppe oder Thioestergruppe sein, und/oder die oben genannten doppelbindungshaltigen Gruppen können über Amin- bzw. Thiofunktionen angebunden sein. In diesen Fällen enthält {B} z.B. Thio(meth)acrylat- oder (Meth)Acrylsäureamidgruppen. {B} kann die vorstehend skizzierten

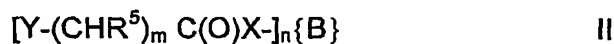
35 Oligo(meth)acrylatester, -amide, thioester enthalten oder aber auch daraus bestehen. Unter dieser Gruppe sind die Oligo(meth)acrylatester bevorzugt.

In besonders bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung ist eine Kombination aus mindestens zwei der in den voranstehenden Absätzen als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Gruppen oder Indices verwirklicht, in stärker bevorzugten Ausgestaltungen mindestens drei, und in noch stärker bevorzugten mindestens vier.  
 5 Ganz besonders bevorzugt ist, dass im letzteren Falle der Rest {B} einen, zwei, drei oder noch mehr Reste, ausgewählt unter Acrylatresten oder Methacrylatresten oder einer Mischung aus beiden, besitzt.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den beigefügten  
 10 Unteransprüchen.

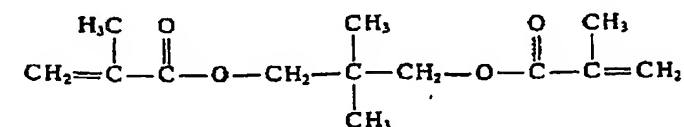
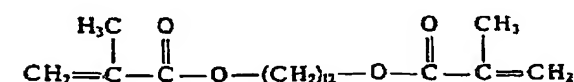
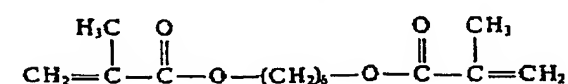
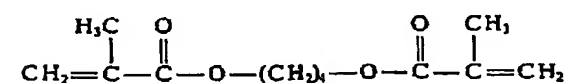
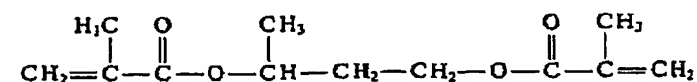
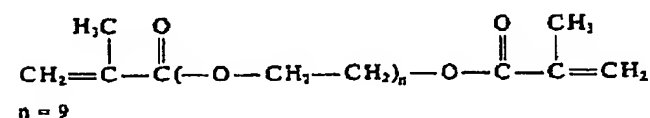
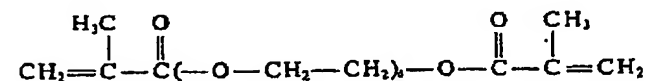
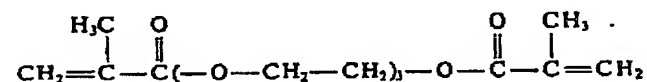
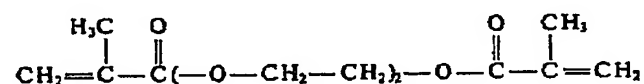
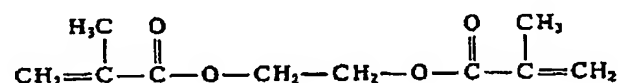
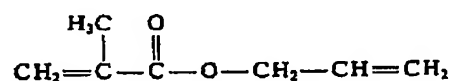
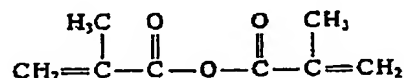
In der DE 44 16 857 A1 sind Carbonsäure-funktionalisierte (Meth-)Acrylalkoxysilane beschrieben, die sich durch eine Vielfalt von Möglichkeiten auszeichnen, die Eigenschaften der daraus resultierenden anorganisch-organischen Verbundpolymere  
 15 zu variieren bzw. einzustellen. Bedingt durch die enthaltenen Carbonsäuregruppen ergeben sich zusätzliche Reaktionsmöglichkeiten (z.B. Glasionomerreaktionen) sowie eine verbesserte Haftung auf anorganischen Oberflächen. Die vorliegend offenbarten Phosphorverbindungen übertreffen die haftvermittelnde Wirkung der in den dort genannten Zusammensetzungen enthaltenen Carbonsäurereste jedoch bei weitem.  
 20 Daher werden mit den vorliegenden Verbindungen der Formel (I) Materialien bereitgestellt, die den dort vorgeschlagenen Substanzen überlegen sind.

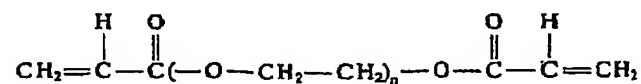
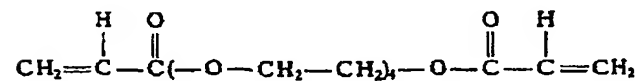
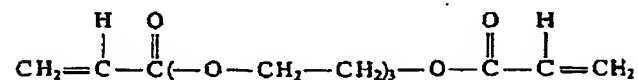
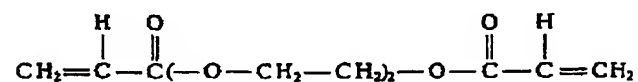
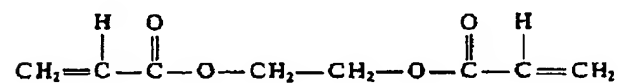
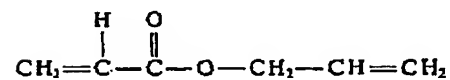
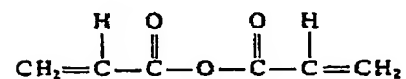
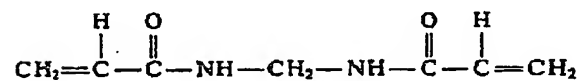
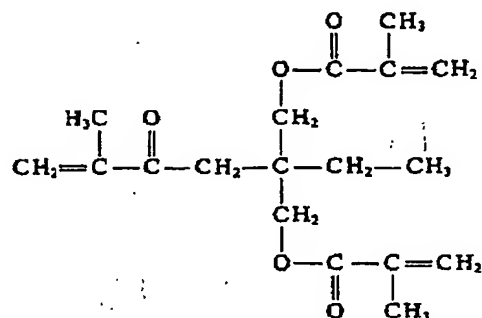
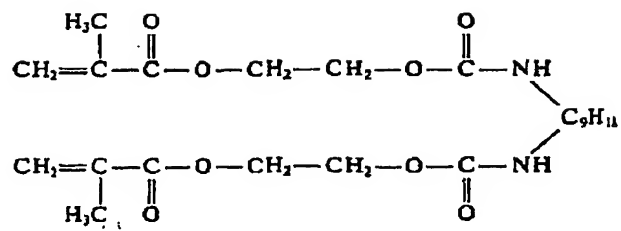
Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich auf verschiedenen Wegen herstellen. Besonders günstig und bequem, außerdem auf Basis billiger  
 25 Ausgangsverbindungen, gelingt ihre Herstellung durch die Umsetzung von Verbindungen der Formel (II)



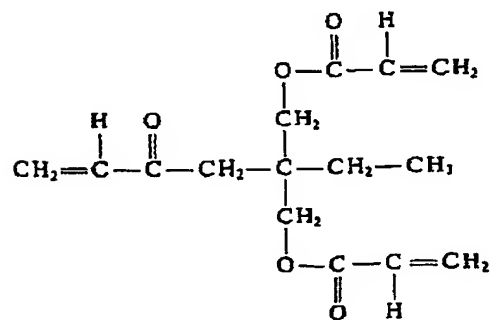
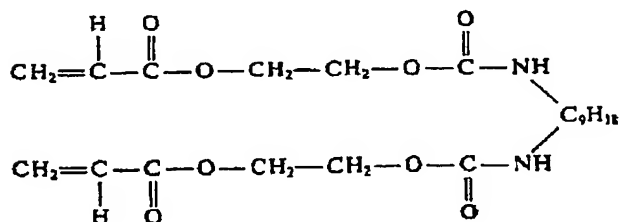
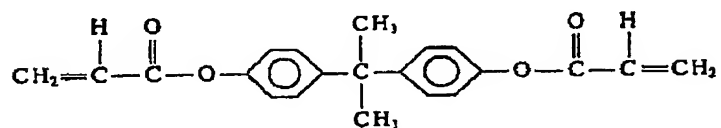
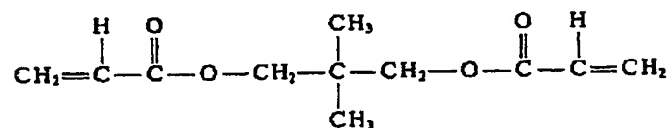
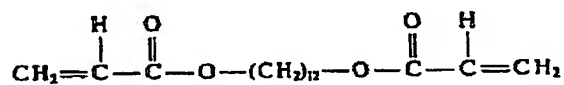
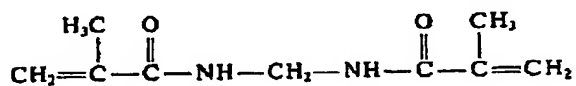
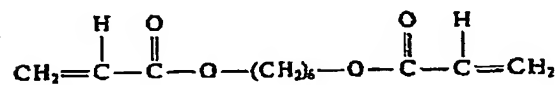
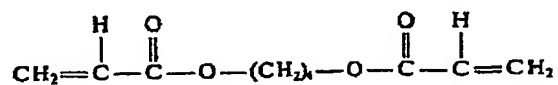
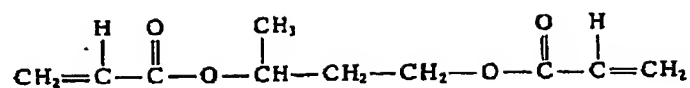
30 mit entsprechenden Phosphorverbindungen, die eine P-H-Bindung enthalten, z.B. Dialkylphosphiten  $HP(O)(OR)_2$ , Dialkylphosphinoxiden  $HP(O)R_2$  oder gemischten Verbindungen (z.B.  $R^1$  Alkyl,  $R^2$  Alkoxy). Vorzugsweise erfolgt die Reaktion unter Zugabe eines radikalischen (z.B. bei nichtaktivierten Doppelbindungen) oder basischen (z.B. bei aktivierten Doppelbindungen) Katalysators, z.B. einem Natriumalkoholat oder  
 35 eines tertiären Amins, z.B. einer Trialkylaminverbindung. Dabei ist Y eine organische Gruppe, z.B. eine Vinyl-, Allyl-, Norbornen-, oder Glycidylgruppe, die mit dem an das Phosphoratom gebundenen Wasserstoff bei dieser Reaktion zu einer  $(CHR^3)-(CHR^4)-$  Gruppe umgesetzt wird. Bevorzugt handelt es sich bei Y um eine Gruppe, die Teil eines Michaelsystems ist, z.B. um den Rest  $CH_2=CZ$  mit Z gleich H oder  $CH_3$ , und gleichzeitig

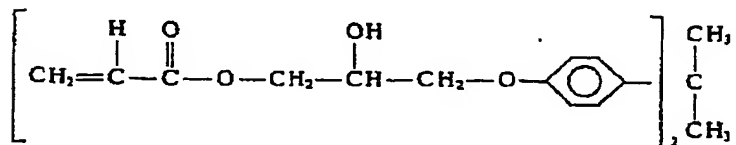
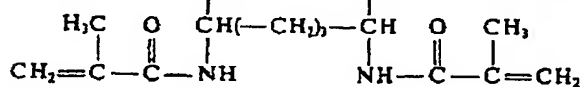
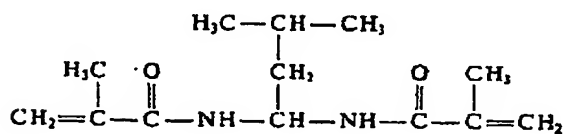
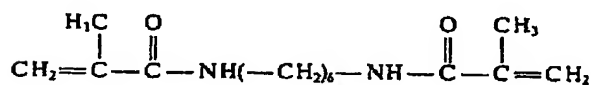
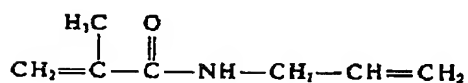
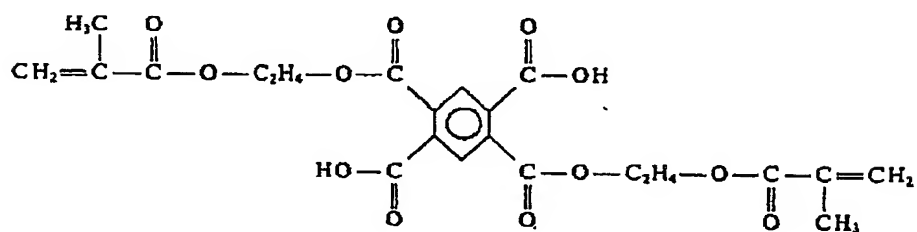
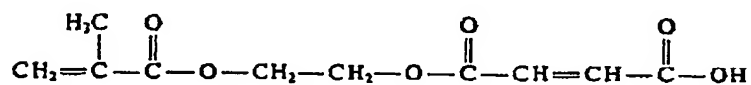
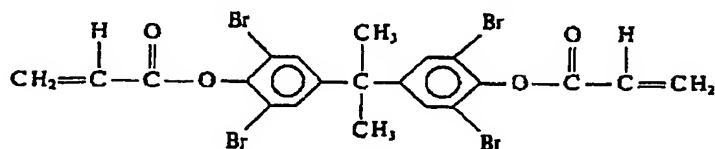
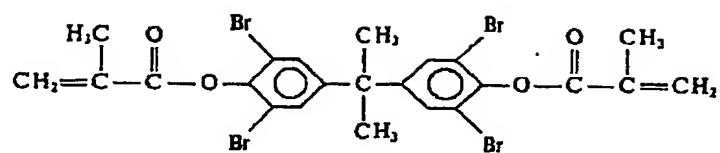
- ist m in dieser Ausgestaltung vorzugsweise 0, d.h. Y-C(O) ist in diesem Fall ein (Meth-)Acrylatrest (wenn X gleich O ist) oder ein entsprechendes Derivat (z.B. mit X gleich S oder NR<sup>6</sup> mit R<sup>6</sup> gleich Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl). Sehr geeignet ist die Umsetzung von Dialkylphosphiten mit Oligo(meth)acrylaten wie
- 5 Trimethylolpropan trimethacrylat (TMPT(M)A) oder Pentaerythritol-Triacrylat oder (Meth)Acrylaten der nachstehenden Formeln:

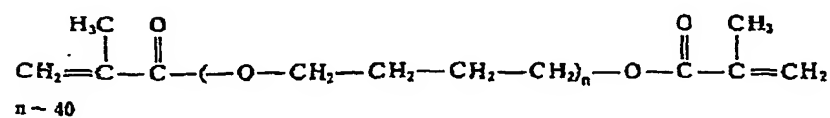
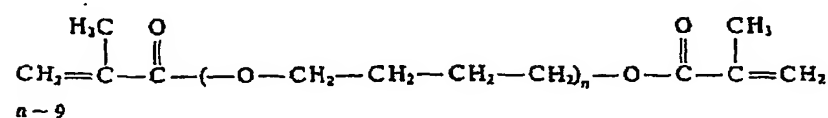
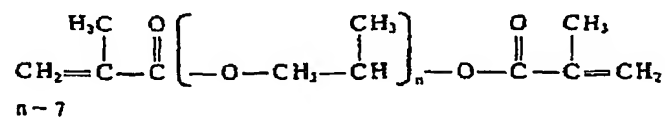
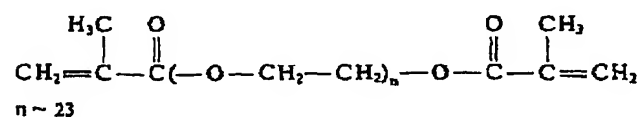
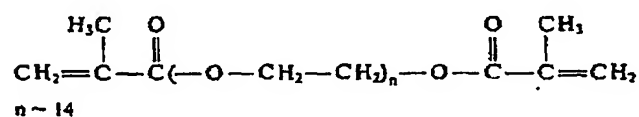
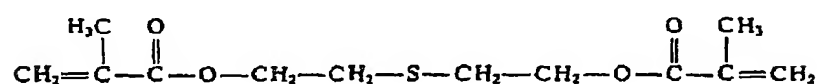
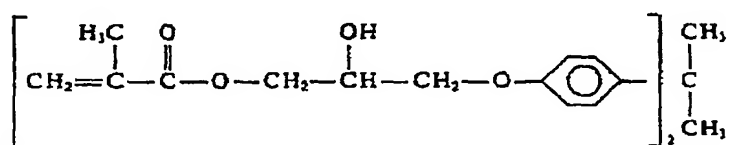
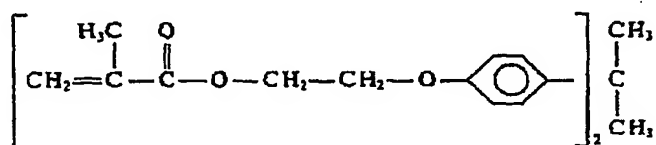
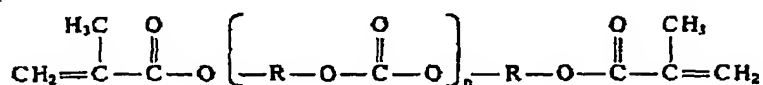
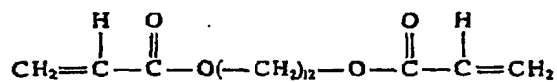
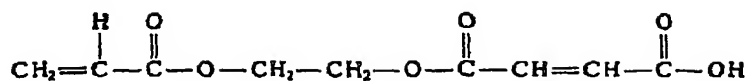


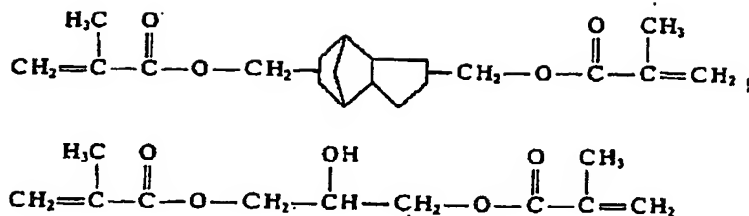












- 5
- 10 Wird in Fällen, in denen in Formel (II)  $n$  größer 1 ist, die Phosphorverbindung nicht in äquivalenter Menge zugegeben, sondern in einem Unterschuß, beispielsweise mit 1,5 Mol pro Mol einer Verbindung der Formel (II) mit  $n$  gleich 2, so erhält man Mischungen aus Verbindungen der Formel (I). Ein Bestandteil dieser Mischung wird dann in der Regel eine Verbindung der Formel (I) sein, in der  $n$  gleich 2 ist, und ein weiterer eine
- 15 Verbindung der Formel (I), in der  $n$  gleich 1 ist und worin  $\{B\}$  eine weitere Gruppe  $[Y-(CHR^5)_m C(O)X-]$  enthält, die beispielsweise mit einer Alkoholfunktion von  $\{B\}$  verestert sein kann.

20 Die am Phosphor gebundenen Alkoxygruppen lassen sich anschließend bei Bedarf durch dem Fachmann bekannte Maßnahmen in einfacher Weise (z.B. durch Hydrolyse) in Hydroxygruppen umwandeln.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder als solche über ihre organisch polymerisierbaren Gruppen polymerisiert oder über diese Gruppen in andere Polymere eingearbeitet (polymerisiert, polyaddiert) werden. So können sie beispielsweise als

25 Bestandteile rein organischer Copolymere dienen oder, in besonders vorteilhafter Weise, mit für ORMOCER<sup>®</sup> vorgesehenen Materialien (hydrolytisch kondensierbaren Massen oder bereits hydrolytisch kondensierten Solen/Gelen) zusammen organisch polymerisiert werden (ORMOCER<sup>®</sup> sind anorganisch-organische Polymermaterialien,

30 die durch Hydrolyse von hydrolysierbaren Silanen und ggf. hydrolysierbaren Verbindungen anderer Metalle sowie ggf. eine organische Vernetzung organischer Bestandteile der genannten Silane und/oder weiterer Komponenten erhältlich sind). Die auf diese Weise erhaltenen, rein organischen oder anorganisch-organischen Polymere (Homopolymere oder hybride Werkstoffe) können beispielsweise in Form von

35 Bulkmaterialien, Kompositen, Zementen, Klebstoffen, Vergußmassen, Beschichtungsmaterialien, Haftvermittlern oder als Bindemittel für keramisch Partikel (in keramischen Formgebungsverfahren) eingesetzt werden. Weiterhin eignen sie sich beispielsweise zur Herstellung bzw. Primung von Füllstoffen und Fasern, für

Schleifscheiben oder für die Verwendung in Reaktionsextrudern oder dergleichen. Dabei kann bzw. können ihre organisch polymerisierbare(n) Gruppe(n) photochemisch, thermisch oder strahlungsinduziert vernetzt bzw. in das organische Netzwerk der Cokomponenten eingebaut werden. Ein Beispiel für mögliche Einbaureaktionen ist die

5 Thiol-en-Addition, bei der die erfindungsgemäßen Verbindungen an Thiole addiert werden können. Alternativ sind Selbsthärtungsprozesse möglich, beispielsweise kovalent-nukleophil (z.B. durch Aminohärtung) oder über Redoxreaktionen, die ggf. mit photoinduzierter bzw. thermischer Härtung kombinierbar sind.

10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen vorteilhafte Eigenschaften bzw. Eigenschaftskombinationen, und diese Eigenschaften bzw. Eigenschaftskombinationen sollten auch den daraus oder damit herstellbaren Produkten (Homopolymeren oder hybriden Werkstoffen) innewohnen. Diese Eigenschaften sind sehr stark von der Art der Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  abhängig. Die Natur dieser Gruppen bestimmt wesentlich die

15 Acidität, die Leitfähigkeit, die Polarität, die Reaktivität und das Komplexierungsvermögen. Acidität, Leitfähigkeit, Polarität und Reaktivität, insbesondere auch das Ätzvermögen, und auch das Komplexierungsvermögen nehmen in der Reihe  $R^1/R^2$  gleich OH/OH, OH/OR, OH/R, OR/OR, R/OR, R/R (mit R hier in der Bedeutung Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl) ab. Verbindungen mit

20  $R^1/R^2$  gleich R/OR bzw. R/R sind daher dann einsetzbar, wenn weniger aggressive Verbindungen benötigt werden und schonendere Oberflächen erzeugt werden sollen. Beispielhaft sei angeführt: Die Tatsache, dass die phosphorhaltige Gruppe ein Ladungsträger sein kann (nämlich für  $R^1$  und/oder  $R^2$  = Hydroxy bzw. in Hydroxy überführbares Alkoxy, Aryloxy u.dgl.), ermöglicht die Herstellung wässriger Emulsionen oder Dispersionen aus bzw. mit den erfindungsgemäßen Verbindungen bzw.

25 (Pre-)Polymeren davon, die vorteilhafte Eigenschaften bezüglich ihrer Leitfähigkeit haben, sich z.B. für die Elektrotauchlackierung eignen und antistatisch sind bzw. sein können. Die phosphorhaltige Gruppe kann katalytisch wirksam sein, weshalb sie z.B. als saurer einpolymerisierbarer Katalysator z.B. für die hydrolytische Kondensation im

30 Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von (Hetero)Polykondensaten z.B. mit Si-O-Si-Brücken dienen kann. Die Anwesenheit bzw. Beigabe der erfindungsgemäßen Verbindungen läßt dabei, da sie über ihren organisch polymerisierbaren Anteil mit anderen organisch polymerisierbaren Gruppen im Polykondensat in das Netzwerk des Endproduktes eingebaut werden können, einen späteren Abtrennungsschritt des

35 ansonsten zu verwendenden Katalysators entfallen. Aufgrund der Polarität der phosphorhaltigen Gruppe sind die erfindungsgemäßen Verbindungen weiterhin gut in polaren Medien löslich. Die phosphorhaltige Gruppe sorgt außerdem für gute Haftungseigenschaften auf anorganischen, organischen und hybriden (anorganisch-

organischen) Oberflächen, und zwar ebenfalls vor allem dann, wenn  $R^1$  und/oder  $R^2$  Hydroxy bedeuten. Ihre Fähigkeit zur Komplexbildung/Bindung von Titan-, Zirkonium-, Zinn-, Calcium- und anderen Metall- und Übergangsmetallionen läßt eine Modifikation bzw. Einstellung von Eigenschaften wie der Röntgenopazität, der Brechzahl und der Kontakttoxizität der aus den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellten Materialien erwarten. Außerdem wirken die phosphorhaltigen Gruppen antimikrobiell, und sie können – wiederum vor allem mit Resten  $R^1$  und/oder  $R^2$  gleich Hydroxy - als reaktive Gruppen bei Zementbildungsreaktionen oder zum Aufwachsen von anorganischen Werkstoffen, z.B. Hydroxylapatit, eingesetzt werden, was sie für den Medizin-, insbesondere den Dentalbereich geeignet erscheinen läßt. Chemisch lassen sich die phosphorhaltigen Gruppen weiter funktionalisieren, und physikalisch bieten die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellten Produkte eine hohe Temperaturstabilität, guten Korrosionsschutz und Flammfestigkeit (matrixinternen Flammenschutz), wobei die flammhemmende Wirkung mit der Anzahl der Phosphoratome im Werkstoff zunimmt.

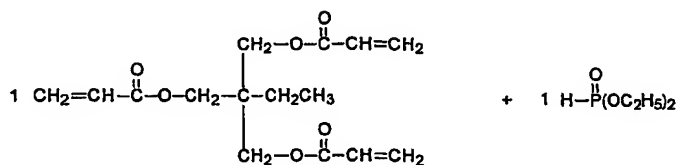
Für den Medizinsektor, insbesondere den Dentalbereich besonders geeignet sind Verbindungen der vorliegenden Erfindung gemäß Formel (I), in denen mindestens eine, bevorzugt beide der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  OR bzw. Hydroxy bedeutet. Der Grund liegt in den oben erwähnten Eigenschaften dieser Verbindungen. Besonders bieten sich Verwendungen der daraus oder damit hergestellten Massen als Haftvermittler, als Matrixbestandteil für Zemente, zum Aufwachsen von natürlichem Zahn- oder Knochengewebe, als Komposite, Kompomere, Vergußmassen oder Klebstoffe an. Außerdem sind für die genannten Zwecke von Massen für den Einsatz im Dentalbereich besonders geeignet solche Verbindungen, die statt dessen oder zusätzlich zu den vorgenannten Merkmalen mehrere Doppelbindungen, vor allem mehrere in ein Michaelsystem eingebundene Doppelbindungen enthalten, da diese eine engmaschigere organische Vernetzung ermöglichen. Hierfür kann man auch in geeigneter Weise Mischungen von erfindungsgemäßen Verbindungen einsetzen, die z.B. wie voranstehend erläutert dadurch erhältlich sind, dass eine Verbindung der Formel (II) mit  $n$  größer 1 mit einem Unterschuß an Phosphorverbindung, bezogen auf die reaktiven Gruppen Y, umgesetzt wird. Das erhaltene Gemisch enthält dann eine Verbindung mit einer zusätzlichen Gruppe  $[Y-(CHR^5)_m C(O)X-]$ .

Nachstehend soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

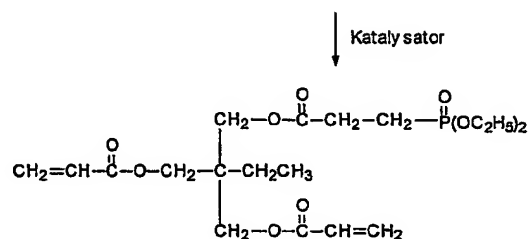
Reaktionsschema:

- 5 (Umsetzung eines Oligo(meth-)acrylates mit einem Phosphit und anschließende Hydrolyse)

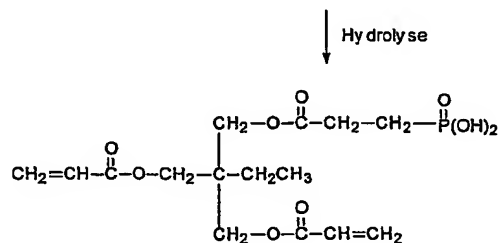
10



15



20



25

## Beispiel 1

Umsetzung von Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) mit Diethylphosphit.

5 Zur Vorlage von 4,61 g (15,5 mmol) TMPTA werden unter trockener Schutzgasatmosphäre, Kühlung (exotherme Reaktion!) und Rühren zunächst 2,13 g Diethylphosphit (15,5 mmol) und anschließend eine 25%-ige Natriummethanolat-Lösung als Katalysator zugesetzt. Es findet eine schnelle Reaktion statt, die innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist. Der Reaktionsverlauf und somit der vollständige  
10 Umsatz dieser exothermen PH-Addition kann mittels IR-Spektroskopie anhand folgender Änderungen nachgewiesen werden:

- Verschwinden der  $\nu_{\text{PH}}$ -Bande bei  $2426 \text{ cm}^{-1}$
- Abnahme der  $\nu_{\text{CH}}$ -Bande (Olefin) bei ca.  $3040 \text{ cm}^{-1}$ ,
- 15 • Abnahme der  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Bande bei  $1635/1619 \text{ cm}^{-1}$ .
- Entstehen der  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Ester-Bande bei  $1739 \text{ cm}^{-1}$  und damit Überlagerung der  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Acrylat-Bande bei  $1728 \text{ cm}^{-1}$ , die abnimmt.

Das resultierende Phosphonat-modifizierte Acrylat (Isomerengemisch) kann durch  
20 übliche Aufarbeitung isoliert oder bevorzugt direkt weiter umgesetzt werden.

## Beispiel 2

Umsetzung von Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) mit Diethylphosphit.

25 Zur Vorlage von 25,9 g (76,5 mmol) TMPTMA werden unter trockener Schutzgasatmosphäre, Kühlung (exotherme Reaktion!) und Rühren zunächst 10,8 g Diethylphosphit (76,5 mmol) und anschließend eine 25%-ige Natriummethanolat-Lösung als Katalysator zugesetzt. Es findet eine schnelle Reaktion statt, die innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist. Der Reaktionsverlauf und somit der vollständige  
30 Umsatz dieser exothermen PH-Addition kann mittels IR-Spektroskopie anhand folgender Änderungen nachgewiesen werden:

- Verschwinden der  $\nu_{\text{PH}}$ -Bande bei  $2426 \text{ cm}^{-1}$
- 35 • Abnahme der  $\nu_{\text{CH}}$ -Bande (Olefin) bei ca.  $3040 \text{ cm}^{-1}$ ,
- Abnahme der  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Bande bei  $1638 \text{ cm}^{-1}$ .
- Entstehen der  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Ester-Bande bei  $1738 \text{ cm}^{-1}$  und damit Überlagerung der  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Methacrylat-Bande bei  $1721 \text{ cm}^{-1}$ , die abnimmt.



Das resultierende Phosphonat-modifizierte Methacrylat (Isomerengemisch) kann durch übliche Aufarbeitung isoliert oder bevorzugt direkt weiter umgesetzt werden.

5 Beispiel 3

Umsetzung von Glycerindimethacrylat mit Diethylphosphit.

10 Zur Vorlage von 16,4 g (72,4 mmol) Glycerindimethacrylat werden unter trockener Schutzgasatmosphäre, Kühlung (exotherme Reaktion!) und Rühren zunächst 10,05 g Diethylphosphit (72,4 mmol) und anschließend eine 25%-ige Natriummethanolat-Lösung als Katalysator zugesetzt. Es findet eine schnelle Reaktion statt, die innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist. Der Reaktionsverlauf und somit der vollständige Umsatz dieser exothermen PH-Addition kann mittels IR-Spektroskopie anhand  
15 folgender Änderungen nachgewiesen werden:

- Verschwinden der  $\nu_{\text{PH}}$ -Bande bei  $2426 \text{ cm}^{-1}$
- Abnahme der  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Bande bei  $1638 \text{ cm}^{-1}$ .
- Entstehen der  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Ester-Bande bei  $1738 \text{ cm}^{-1}$  und  
20 damit Überlagerung der  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Methacrylat-Bande bei  $1721 \text{ cm}^{-1}$ , die abnimmt.

Das resultierende Phosphonat-modifizierte Methacrylat (Isomerengemisch) kann durch übliche Aufarbeitung isoliert oder bevorzugt direkt weiter umgesetzt werden.

25 Beispiel 4

Umsetzung von Glycerinacrylatdimethacrylat mit Diethylphosphit

30 Zu einem Gemisch von 32 g (0,1133 mol) Glycerinacrylatdimethacrylat und 15,65 g (0,1133 mol) Diethylphosphit wird unter trockener Schutzgasatmosphäre und Rühren ein basischer Katalysator langsam zugetropft. Es findet eine schnelle Reaktion mit vollständigem Umsatz des Diethylphosphits, sichtbar am Verschwinden der  $\nu_{\text{PH}}$ -Bande bei  $2426 \text{ cm}^{-1}$ , statt. Das resultierende, flüssige, doppelbindungshaltige Phosphonat kann durch übliche Aufarbeitung isoliert werden. Die erfolgreiche durchgeführte  
35 Synthese der Phosphonatverbindung kann mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Folgende NMR-Daten für das Acrylat-addierte Phosphonat werden erhalten:

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  [ppm]): 1,32 (t, 6H,  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 1,94 (s, 6H,  $2\text{x}=\text{CCH}_3$ ),

2,06 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 2,62 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 4,0-4,6 (m, 8H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH(O-)CH<sub>2</sub>O-), 5,38 (1H, -OCH<sub>2</sub>CH(O-)CH<sub>2</sub>O-), 5,61 und 6,11 (s, 4H, 2xCH<sub>2</sub>=)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]): 16,70 (P OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18,25 (=CHCH<sub>3</sub>-), 20,23 und 21,67 (PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 27,54 (PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 61,85 (POCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 62,42 (-OCH<sub>2</sub>CH(O-)CH<sub>2</sub>O-), 126,43 und 135,66 (C=CH<sub>2</sub>), 166,72 (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO-), 174,76 (PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-)

IR (Film):

- ν<sub>PH</sub>-Bande bei 2426 cm<sup>-1</sup> verschwindet bei der Umsetzung
- ν<sub>CH</sub>-Bande (Olefin) bei ca. 3040 cm<sup>-1</sup> nimmt ab
- ν<sub>C=C</sub>-Bande bei 1638 cm<sup>-1</sup> nimmt ab
- Entstehung der ν<sub>C=O</sub>-Ester-Bande bei 1746 cm<sup>-1</sup> und damit Überlagerung der ν<sub>C=O</sub>-Methacrylat-Bande bei 1724 cm<sup>-1</sup>, die abnimmt.

#### Beispiel 5

#### Hydrolyse der Phosphonatverbindung aus Beispiel 4

Zu einer Lösung von 15 g (0,0356 mol) Phosphonatverbindung (Beispiel 4) in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre und Rühren 11,76 ml (0,0891 mol) Trimethylsilylbromid langsam zugetropft. Der Ansatz wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch eingeeengt, mit 15 ml absolutem Methanol unter Rühren versetzt und für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird danach im Vakuum abgezogen und das flüssige Produkt erhalten. Die Phosphonsäure und damit die Vollständigkeit der Hydrolyse kann mit Hilfe von <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]): 1,93 (s, 6H, 2x=CCH<sub>3</sub>-), 2,09 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 2,64 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 4,0-4,60 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH(O-)CH<sub>2</sub>O-), 5,38 (1H, -OCH<sub>2</sub>CH(O-)CH<sub>2</sub>O-), 5,61 und 6,11 (s, 4H, 2xCH<sub>2</sub>=), 9,97 (s, POH)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]): 18,23 (=CHCH<sub>3</sub>-), 20,81 und 22,27 (PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 27,44 (PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 62,44 (-OCH<sub>2</sub>CH(O-)CH<sub>2</sub>O-), 126,58 und 135,62 (C=CH<sub>2</sub>), 166,86 (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO-), 171,55 (PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-)

IR (Film): ν<sub>C=C</sub>-Banden bei 1638 cm<sup>-1</sup>; ν<sub>C=O</sub>-Ester-Bande bei 1746 cm<sup>-1</sup>; ν<sub>C=O</sub>-Methacrylat-Bande bei 1724 cm<sup>-1</sup>

## Beispiel 6

Polymerisation der Phosphonsäure aus Beispiel 5 zur Herstellung von Formkörpern

5

Die Phosphonsäure aus Beispiel mit 1% Lucirin TPO wird in eine Härtingsform (z. B. 2 x 2 x 25 mm<sup>3</sup>) gegeben. Die Methacrylatgruppen werden im Rahmen einer photoinduzierten radikalischen Polymerisation umgesetzt, wobei das Harz aushärtet.

10

## Beispiel 7

Flammtest mit Formkörpern aus Beispiel 6

15

Nach Beflammung (ca. 10 sec lang) der Formkörper aus Beispiel 6 mit einer ca. 900°C Flamme wird nach Entfernung der Flamme eine augenblickliche Selbstverlöschung beobachtet. Ein entsprechender Formkörper ohne die Phosphonsäuregruppen, d. h. auf rein organischer Basis verbrennt hingegen vollständig mit großer Flamme.

20

## Beispiel 8

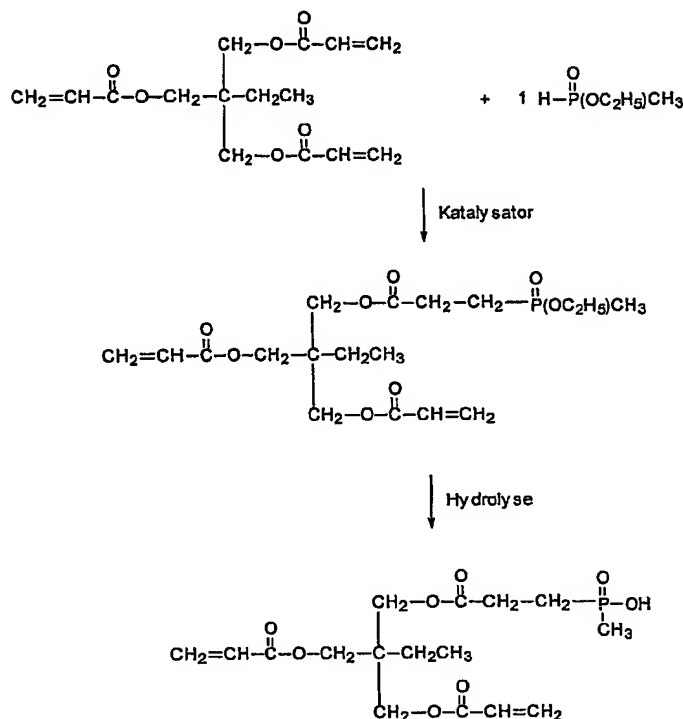
Polymerisation der Phosphonsäure aus Beispiel 5 zur Herstellung einer haftvermittelnden Schichten

25

Die Phosphonsäure aus Beispiel mit 1% Lucirin TPO wird z. B. auf Dentalgewebe aufgetragen. Die Methacrylatgruppen werden im Rahmen einer photoinduzierten radikalischen Polymerisation umgesetzt, wobei das Harz (Haftvermittler für ein dentales Komposit) aushärtet.

## Beispiel 9

## Synthese des Mono-Phosphinsäureethylester auf Basis von TMPTA



Zur Vorlage von 5,95 g (20,0 mmol) Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) wird unter trockener Schutzgasatmosphäre und Rühren zunächst 2,16 g Methylphosphinsäureethylester (20,0 mmol) und anschließend ein basischer Katalysator zugesetzt. Es findet eine schnelle Reaktion, mit vollständigem Umsatz des Phosphinsäureesters, sichtbar am Verschwinden der  $\nu_{\text{PH}}$ -Bande, statt. Der Reaktionsverlauf und somit der vollständige Umsatz dieser PH-Addition kann wie üblich (siehe Beispiel 1) mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Das resultierende Phosphonat-modifizierte Acrylat (Isomerengemisch) kann durch übliche Aufarbeitung isoliert werden und nach üblichen Verfahren (s. z. B. Beispiel 5) hydrolysiert werden.

**Ansprüche:**

## 1. Verbindungen der Formel (I)



worin die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

X ist O, NH, NR<sup>6</sup> oder S,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl oder ggf. substituiertes Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy, Alkylaryloxy oder Arylalkyloxy,

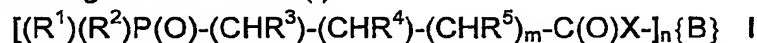
R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl

{B} ist ein geradkettiger oder verzweigter Rest mit mindestens einer organisch polymerisierbaren Gruppe und mindestens 2 Kohlenstoffatomen,

m ist eine ganze Zahl von 0 bis 20,

n ist eine ganze Zahl von 1 bis 20.

## 2. Verbindungen der Formel (I)



worin die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

X ist O, NH, NR<sup>6</sup> oder S,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl oder ggf. substituiertes Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy, Alkylaryloxy oder Arylalkyloxy,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf.

substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl

{B} ist ein geradkettiger oder verzweigter Rest mit mindestens einer organisch polymerisierbaren Gruppe und mindestens 2 Kohlenstoffatomen,

m ist eine ganze Zahl von 0 bis 20,

n ist eine ganze Zahl von 1 bis 20

ausgenommen:

[4-Oxo-4-(2-propenylamino)butyl]-phenyl-phosphinsäure-ethylester, [4-Oxo-4-(2-propenylamino)butyl]-phosphonsäurediethylester; Verbindungen der Formel

(R<sup>e</sup>O)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CHR<sup>a</sup>CONHCH<sub>2</sub>NHCOCR<sup>b</sup>=CR<sup>c</sup>R<sup>d</sup> mit R<sup>e</sup> = Methyl oder Butyl, R<sup>a</sup> = H, Methyl, R<sup>b</sup> = H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, Methyl, R<sup>c</sup> = H, R<sup>d</sup> = H, Methyl, CONH<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>H;

CH<sub>2</sub>=C(R<sup>f</sup>)C(O)O(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>O(CO)CH(R<sup>g</sup>)CH<sub>2</sub>-P(O)R<sup>i</sup>(OR<sup>k</sup>) und

CH<sub>2</sub>=C(R<sup>f</sup>)CH<sub>2</sub>O(CO)CH(R<sup>g</sup>)CH<sub>2</sub>-P(O)R<sup>i</sup>(OR<sup>k</sup>) mit R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup> = Wasserstoff oder Methyl, R<sup>k</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Benzyl, Phenyl, R<sup>i</sup> = Wasserstoff, ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und

x = 1 bis 30, sowie Verbindungen, in denen {B} eine oder mehrere isolierte oder oligomerisierte Isoprenguppe(n) aufweist.

3. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  jeweils 1-6 Kohlenstoffatome für offenkettige aliphatische Gruppen und jeweils 6 bis 12 Kohlenstoffatome für cycloaliphatische oder aromatische Gruppen enthalten.
- 5 4. Verbindungen der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  ausgewählt sind unter Halogen, Aminogruppen, sauerstoffhaltigen Resten und/oder schwefelhaltigen Resten.
- 10 5. Verbindungen der Formel (I) nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  und  $R^2$  beide Hydroxy sind oder dass  $R^1$  und  $R^2$  beide ggf. substituiertes Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy, Alkylaryloxy oder Arylalkyloxy sind oder dass  $R^1$  ggf. substituiertes Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy, Alkylaryloxy oder Arylalkyloxy ist und  $R^2$  ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl ist oder dass  $R^1$  OH ist und  $R^2$  ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl ist oder dass  $R^1$  und  $R^2$  beide Wasserstoff oder ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl sind.
- 15 6. Verbindungen der Formel (I) nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass X NH oder  $NR^6$  oder Sauerstoff ist und besonders bevorzugt Sauerstoff ist.
- 20 7. Verbindungen der Formel (I) nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass m 0, 1, 2, 3 oder 4 ist und/oder dass n 1, 2, 3 oder 4 ist.
- 25 8. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass m 0 ist und/oder dass n 1 ist.
- 30 9. Verbindungen der Formel (I) nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass {B} 2 bis 50 Kohlenstoffatome, bevorzugt mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine C=C-Doppelbindung als polymerisierbare Gruppe aufweist.

10. Verbindungen der Formel (I) nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass {B} mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei Vinyl-, Allyl-, Norbornen-, Glycidyl- Acrylat-, Methacrylat-, Thioacrylat- oder Thiomethacrylatgruppe(n) oder von (Meth-)Acrylsäureamiden abgeleitete Gruppe(n) aufweist.
11. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass {B} mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei Norbornen-, Glycidyl- Acrylat-, Methacrylat-, Thioacrylat- oder Thiomethacrylatgruppe(n) oder von (Meth-)Acrylsäureamiden abgeleitete Gruppe(n) aufweist und/oder dass X Sauerstoff bedeutet.
12. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass X Sauerstoff bedeutet und/oder dass der Rest {B} mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei Michaelssysteme, insbesondere Acrylat-, Methacrylatgruppen, und/oder Glycidylgruppe(n) enthält.
13. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass {B} ein von einem Oligoalkohol abgeleitetes Kohlenstoffgerüst enthält, wobei eine oder mehrere der Hydroxyfunktionen des Oligoalkohols mit einer bzw. mehreren Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen verestert ist/sind.
14. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Oligoalkohol ein Kohlestoffgerüst mit drei bis 15 Kohlenstoffatomen aufweist.
15. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Oligoalkohol ein Di-, Tri-, Tetra oder Pentaalkohol ist.
16. Verbindungen der Formel (I) nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Oligoalkohol ausgewählt ist unter Glycol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit.
17. Verbindungen der Formel (I) nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der X Sauerstoff ist und als weitere Hydroxyfunktion des Oligoalkohols aufgefasst werden kann.

18. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass {B} über das genannte von einem Oligoalkohol abgeleitete Kohlenstoffgerüst und die damit veresterten Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen hinaus keine weiteren Gruppen aufweist.

19. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen der Formel (I) wie in einem der voranstehenden Ansprüche definiert, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (II)



mit Verbindungen der Formel (III)



umsetzt.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R^1$  und  $R^2$   $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

21. Verfahren nach Anspruch 20 zur Herstellung von Verbindungen mit der Formel (I), worin die Reste  $R^1$  und  $R^2$  Hydroxy bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass das Produkt der Umsetzung der Verbindung mit der Formel (II) mit der Verbindung der Formel (III) einer Hydrolyse unterworfen wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass n in der Verbindung mit der Formel (II) größer 1, vorzugsweise 2 oder 3 ist, und dass man 1 Mol dieser Verbindung mit weniger als n Mol der Verbindung mit der Formel (III) umsetzt, wobei n dieselbe Bedeutung wie in Formel (II) besitzt, um ein Gemisch mit einer Verbindung der Formel (I), in der n größer 1, vorzugsweise 2 oder 3 bedeutet, und einer Verbindung der Formel (II), in der n 1 bedeutet und worin die Gruppe {B} mindestens einen Rest  $[Y-(CHR^5)_m C(O)X-]$  enthält, zu erhalten.



23. Homopolymere einer Verbindung der Formel (I)



worin die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

X ist O, NH, NR<sup>6</sup> oder S,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl oder ggf. substituiertes Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy, Alkylaryloxy oder Arylalkyloxy,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl

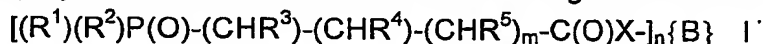
{B} ist ein geradkettiger oder verzweigter Rest mit mindestens einer organisch polymerisierbaren Gruppe und mindestens 2 Kohlenstoffatomen,

m ist eine ganze Zahl von 0 bis 20,

n ist eine ganze Zahl von 1 bis 20.

24. Homopolymere nach Anspruch 23, worin die in Formel (I) angegebenen Reste und Indices die in einem der Ansprüche 3 bis 18 angegebene Bedeutung besitzen.

25. Mischpolymere von verschiedenen Verbindungen der Formel (I)



worin die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

X ist O, NH, NR<sup>6</sup> oder S,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl oder ggf. substituiertes Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy, Alkylaryloxy oder Arylalkyloxy,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl

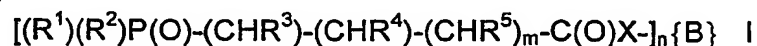
{B} ist ein geradkettiger oder verzweigter Rest mit mindestens einer organisch polymerisierbaren Gruppe und mindestens 2 Kohlenstoffatomen,

m ist eine ganze Zahl von 0 bis 20,

n ist eine ganze Zahl von 1 bis 20.

26. Mischpolymere nach Anspruch 25, worin die in Formel (I) angegebenen Reste und Indices die in einem der Ansprüche 3 bis 18 angegebene Bedeutung besitzen.

27. Copolymerisate, gebildet unter Verwendung von Monomereinheiten der Formel (I) oder von Blockpolymer-Einheiten, die aus Monomeren der Formel (I) aufgebaut sind,



5 worin die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

X ist O, NH, NR<sup>6</sup> oder S,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl oder ggf. substituiertes Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy, Alkylaryloxy oder Arylalkyloxy,

10 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl

{B} ist ein geradkettiger oder verzweigter Rest mit mindestens einer organisch polymerisierbaren Gruppe und mindestens 2 Kohlenstoffatomen,

m ist eine ganze Zahl von 0 bis 20,

15 n ist eine ganze Zahl von 1 bis 20.

28. Copolymerisate nach Anspruch 27, worin die in Formel (I) angegebenen Reste und Indices die in einem der Ansprüche 3 bis 18 angegebene Bedeutung besitzen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10131

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/40 C07F9/46 C07F9/48 C07F9/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 02 088222 A (WOLTER HERBERT ; FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 7 November 2002 (2002-11-07) page 11; example 2	1, 2, 5, 7-12, 19-21
X	page 17; example 3 ----- -/--	23



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2004

Date of mailing of the international search report

18/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10131

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>DATABASE CA 'Online!            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US;            KATO, EIICHI: "Oil-based inks for            electrostatic ink-jet printing producing            images with good clarity and high strength            and freedom from nozzle clogging"            retrieved from STN            Database accession no. 138:370460            XP002266660            Verbindung 28            abstract            &amp; JP 2003 138183 A (FUJI PHOTO FILM CO.,            LTD., JAPAN) 14 May 2003 (2003-05-14)</p>	5
X	<p>WO 01 74826 A (DEN BERGEN HUGUES VAN            ;VANOVERVELT JEAN CLAUDE (BE); UCB SA            (BE)) 11 October 2001 (2001-10-11)</p> <p>page 32, line 12 -page 36, line 2;            examples 5A,,5B,6A,6B</p>	1,2,5, 7-17,19, 20,23, 25,27
X	<p>FR 2 767 829 A (STURTZ GEORGES)            5 March 1999 (1999-03-05)</p> <p>the whole document</p>	1-13, 15-18, 23-28
X	<p>EP 0 667 364 A (CASSELLA A.-G., GERMANY)            16 August 1995 (1995-08-16)            claim 9; examples 1,4,8; table 1</p>	1,7,8, 25,27
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online!            Beilstein Institut zur Förderung der            Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am            Main, DE;            Database accession no. BRN 7176797; BRN            7175561            XP002266661            abstract            &amp; HEWITT, D. G. ET AL.: AUST. J. CHEM.,            no. 37, 1984, pages 1631-1642,</p>	1,6,7
X	<p>US 4 044 075 A (JAEGER, HORST)            23 August 1977 (1977-08-23)            the whole document</p>	1-10,23, 24
X	<p>DE 14 95 383 A (CIBA GEIGY)            10 April 1969 (1969-04-10)            page 4</p>	19,20
X	<p>claim 1; examples 1-3</p>	23-28

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10131

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02088222	A	07-11-2002	DE 10132654 A1 WO 02088222 A1 EP 1377628 A1	31-10-2002 07-11-2002 07-01-2004
JP 2003138183	A	14-05-2003	NONE	
WO 0174826	A	11-10-2001	AU 7390801 A CA 2404671 A1 CN 1426417 T WO 0174826 A1 EP 1272497 A1 JP 2003529644 T	15-10-2001 11-10-2001 25-06-2003 11-10-2001 08-01-2003 07-10-2003
FR 2767829	A	05-03-1999	FR 2767829 A1	05-03-1999
EP 0667364	A	16-08-1995	DE 4404363 A1 AT 190330 T CA 2142253 A1 DE 59507928 D1 EP 0667364 A2 JP 7316306 A US 5492995 A	17-08-1995 15-03-2000 12-08-1995 13-04-2000 16-08-1995 05-12-1995 20-02-1996
US 4044075	A	23-08-1977	CH 584793 B5 BE 836849 A1 CH 1703674 A DE 2556481 A1 DE 2556500 A1 DK 497075 A FR 2295040 A1 FR 2295163 A1 GB 1528799 A GB 1508370 A JP 51088922 A JP 51088800 A NL 7514657 A NL 7514659 A US 4066597 A US 4143206 A	15-02-1977 21-06-1976 30-06-1976 01-07-1976 01-07-1976 21-06-1976 16-07-1976 16-07-1976 18-10-1978 26-04-1978 04-08-1976 03-08-1976 22-06-1976 22-06-1976 03-01-1978 06-03-1979
DE 1495383	A	10-04-1969	CH 445126 A AT 257946 B BE 653179 A DE 1495383 A1 FR 1422893 A GB 1074237 A NL 6410849 A SE 330087 B US 3351617 A	15-10-1967 25-10-1967 17-03-1965 10-04-1969 03-01-1966 05-07-1967 19-03-1965 02-11-1970 07-11-1967

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10131

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F9/40 C07F9/46 C07F9/48 C07F9/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 02 088222 A (WOLTER HERBERT ; FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 7. November 2002 (2002-11-07) Seite 11; Beispiel 2 Seite 17; Beispiel 3 ---	1, 2, 5, 7-12, 19-21  23
X	---	

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	<p>DATABASE CA 'Online!            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US;            KATO, EIICHI: "Oil-based inks for            electrostatic ink-jet printing producing            images with good clarity and high strength            and freedom from nozzle clogging"            retrieved from STN            Database accession no. 138:370460            XP002266660            Verbindung 28            Zusammenfassung            &amp; JP 2003 138183 A (FUJI PHOTO FILM CO.,            LTD., JAPAN) 14. Mai 2003 (2003-05-14)</p>	5
X	<p>WO 01 74826 A (DEN BERGEN HUGUES VAN            ;VANOVERVELT JEAN CLAUDE (BE); UCB SA            (BE)) 11. Oktober 2001 (2001-10-11)</p> <p>Seite 32, Zeile 12 -Seite 36, Zeile 2;            Beispiele 5A,,5B,6A,6B</p>	1,2,5, 7-17,19, 20,23, 25,27
X	<p>FR 2 767 829 A (STURTZ GEORGES)            5. März 1999 (1999-03-05)</p> <p>das ganze Dokument</p>	1-13, 15-18, 23-28
X	<p>EP 0 667 364 A (CASSELLA A.-G., GERMANY)            16. August 1995 (1995-08-16)            Anspruch 9; Beispiele 1,4,8; Tabelle 1</p>	1,7,8, 25,27
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online!            Beilstein Institut zur Förderung der            Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am            Main, DE;            Database accession no. BRN 7176797; BRN            7175561            XP002266661            Zusammenfassung            &amp; HEWITT, D. G. ET AL.: AUST. J. CHEM.,            Nr. 37, 1984, Seiten 1631-1642,</p>	1,6,7
X	<p>US 4 044 075 A (JAEGER, HORST)            23. August 1977 (1977-08-23)            das ganze Dokument</p>	1-10,23, 24
X	<p>DE 14 95 383 A (CIBA GEIGY)            10. April 1969 (1969-04-10)            Seite 4</p>	19,20
X	<p>Anspruch 1; Beispiele 1-3</p>	23-28

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu einer Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10131

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02088222	A	07-11-2002	DE	10132654 A1	31-10-2002
			WO	02088222 A1	07-11-2002
			EP	1377628 A1	07-01-2004
JP 2003138183	A	14-05-2003	KEINE		
WO 0174826	A	11-10-2001	AU	7390801 A	15-10-2001
			CA	2404671 A1	11-10-2001
			CN	1426417 T	25-06-2003
			WO	0174826 A1	11-10-2001
			EP	1272497 A1	08-01-2003
			JP	2003529644 T	07-10-2003
FR 2767829	A	05-03-1999	FR	2767829 A1	05-03-1999
EP 0667364	A	16-08-1995	DE	4404363 A1	17-08-1995
			AT	190330 T	15-03-2000
			CA	2142253 A1	12-08-1995
			DE	59507928 D1	13-04-2000
			EP	0667364 A2	16-08-1995
			JP	7316306 A	05-12-1995
			US	5492995 A	20-02-1996
US 4044075	A	23-08-1977	CH	584793 B5	15-02-1977
			BE	836849 A1	21-06-1976
			CH	1703674 A	30-06-1976
			DE	2556481 A1	01-07-1976
			DE	2556500 A1	01-07-1976
			DK	497075 A	21-06-1976
			FR	2295040 A1	16-07-1976
			FR	2295163 A1	16-07-1976
			GB	1528799 A	18-10-1978
			GB	1508370 A	26-04-1978
			JP	51088922 A	04-08-1976
			JP	51088800 A	03-08-1976
			NL	7514657 A	22-06-1976
			NL	7514659 A	22-06-1976
			US	4066597 A	03-01-1978
			US	4143206 A	06-03-1979
DE 1495383	A	10-04-1969	CH	445126 A	15-10-1967
			AT	257946 B	25-10-1967
			BE	653179 A	17-03-1965
			DE	1495383 A1	10-04-1969
			FR	1422893 A	03-01-1966
			GB	1074237 A	05-07-1967
			NL	6410849 A	19-03-1965
			SE	330087 B	02-11-1970
			US	3351617 A	07-11-1967



WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 21, teilweise: 1-20 und 22-28

1. Ansprüche 5, 21 und 22 sind bezüglich der Merkmale R1 und R2 breiter gefasst, als einer der Ansprüche, auf den sich die Ansprüche 5 und 21 rückbeziehen. Beispielsweise können gemäss Anspruch 5 die Reste R1 und/oder R2 Hydroxy bedeuten, was z. B. in Anspruch 1 ausgeschlossen ist.

Ansprüche 21 und teilweise Anspruch 22 betreffen die Herstellung solcher Verbindungen.

Aufgrund dieser Unklarheit der Anspruchsfassung unter Art 6. PCT wurden Ansprüche 5 und 22 nur im Rahmen des Umfangs des Anspruchs 1 recherchiert. Aus den zufällig für Ansprüche 5 und 21 gefundenen Dokumenten kann nicht auf eine vollständige Recherche geschlossen werden.

2. Die Gegenstände gemäss Anspruch 1, Formel 1 in denen  $X = \text{NH}$ , NR6 oder S bedeutet, sind in der Beschreibung nicht ausreichend gestützt. Ein Erfordernis des Art. 6 ist somit nicht erfüllt. Insbesondere fehlen entsprechende Ausführungsbeispiele. Aus diesem Grund wurde die Recherche nur vollständig durchgeführt für  $X = \text{O}$ . Dabei gefundene Dokumente, welche  $X = \text{NH}$  oder NR6 betreffen, wurden im Recherchenbericht genannt. Dies bedeutet aber nicht, dass die Gegenstände, in denen  $X = \text{NH}$ , NR6 oder S in Formel 1 bedeutet vollständig recherchiert sind.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

**Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.   
 weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2. ☒ Ansprüche Nr. 21, teilweise: 1-20 und 22-28  
 weil sie sich auf Teile der Internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
 siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
  
3. ☐ Ansprüche Nr.   
 weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

**Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.